

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.207.365

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.40100

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 12 novembre 1973, à 14 h 58 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 14-6-1974.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) H 01 m 29/04.

(71) Déposant : Société dite : RHEINISCH-WESTFÄLISCHES ELEKTRIZITÄTSWERK
AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Massalski, Barnay et Grucy, Ingénieurs-Conseils.

(54) Élément galvanique secondaire.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 18 novembre 1972, n. P 22 56 693.4 au nom de la demanderesse.*

L'invention concerne un élément galvanique secondaire destiné en particulier à la traction de véhicules et comprenant un élément métal/air et un élément métal/oxyde métallique.

C'est un vieux problème de l'électrochimie que de réaliser des éléments galvaniques secondaires qui présentent une énergie et une puissance massiques ou volumiques relativement grandes. En particulier, les problèmes que posent certaines applications telles que la traction de véhicules électriques où des limitations de poids et de dimensions sont imposées à de tels éléments secondaires et où un niveau élevé de puissance est nécessaire, par exemple pour les accélérations, sont loin d'avoir trouvé une solution.

On a tout d'abord tenté d'améliorer les éléments secondaires à électrolyte acide, les accumulateurs au plomb bien connus. Les niveaux d'énergie et de puissance massiques et volumiques que l'on a pu obtenir ne satisfont cependant pas aux exigences. A côté de cela, on a poursuivi le développement d'éléments secondaires alcalins : les accumulateurs fer/nickel ou cadmium/nickel. Ici aussi, les résultats obtenus jusqu'à présent ne sont pas satisfaisants. D'autre part, il n'est pas question d'utiliser pour la traction les accumulateurs argent/zinc, en raison de leur prix élevé.

On a déjà également essayé d'appliquer aux éléments secondaires les électrodes à air utilisées dans la technique des piles à combustible et on est parvenu ainsi à des éléments métal/air comportant une électrode en métal comme électrode négative et une électrode à air comme électrode positive. Les éléments métal/air se distinguent par un niveau relativement élevé d'énergie massique et volumique, car les électrodes à air ne fonctionnent pas comme des électrodes accumulatrices, mais empruntent à l'atmosphère ambiante l'oxygène nécessaire. Les éléments métal/air ne sont cependant pas exempts d'inconvénients, étant donné que les électrodes à air ne peuvent être soumises qu'à des charges d'utilisation limitées et que par suite les niveaux de puissance surfacique - donc aussi massique et volumique - sont relativement petits.

Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé d'associer aux batteries métal/air des batteries traditionnelles assurant la fourniture de la puissance de pointe, mais ce la détériore le bilan de poids.

L'invention a donc pour but de créer un élément galvanique secondaire qui offre des niveaux aussi bien d'énergie que de puissance massique et volumique suffisamment élevés.

A cet effet, l'invention a pour objet un élément galvanique secondaire essentiellement caractérisé par le fait que l'élément métal/air et l'élément métal/oxyde métallique sont disposés dans un boîtier commun contenant un électrolyte commun et comportent une électrode en métal commune en tant qu'électrode négative. En d'autres termes, dans un élément secondaire selon l'invention sont présents fonctionnellement aussi bien un élément métal/air qu'un élément métal/oxyde métallique, étant donné que, si l'on part d'un élément métal/air à niveaux d'énergie massique et volumique relativement élevés, on utilise simplement, en vue d'obtenir les niveaux de puissance relativement élevés qui ne sont nécessaires que momentanément, une électrode additionnelle en oxyde métallique comme électrode positive pour l'élément métal/oxyde métallique. Il en résulte donc que la réduction des niveaux d'énergie massique et volumique de l'élément métal/air due à la présence de l'élément métal/oxyde métallique additionnel est relativement petite, et c'est en cela que résident principalement les avantages qu'offre l'invention.

On pourrait en principe disposer, en allant de l'extérieur vers l'intérieur, d'abord une électrode à air constituant l'électrode positive de l'élément métal/air, puis une électrode en métal constituant l'électrode négative commune de l'élément métal/air et de l'élément métal/oxyde métallique et enfin une électrode en oxyde métallique constituant l'électrode positive de l'élément métal/oxyde métallique. Mais une solution sensiblement plus favorable consiste cependant, selon une autre caractéristique de l'invention particulièrement importante, à disposer, en allant de l'extérieur vers l'intérieur, d'abord une électrode à air constituant l'électrode positive de l'élément métal/air, puis une électrode en oxyde métallique constituant l'électrode positive de l'élément métal/oxyde métallique et enfin une électrode en métal constituant l'électrode négative commune de l'élément métal/air et de l'élément métal/oxyde métallique.

La disposition décrite en second lieu offre les avantages suivants : dans la première disposition des électrodes, les électrodes en métal ne sont pas soumises à une sollicitation

uniforme, car la décharge est favorisée sur les côtés tournés vers les électrodes à air. Il en résulte que, au cours de la charge avec utilisation de l'électrode en oxyde métallique comme anode, la charge est terminée plus tôt sur le côté de l'électrode 5 en métal tourné vers l'électrode en oxyde métallique que sur les autres côtés, de sorte qu'il y a ici surcharge, laquelle est très dommageable. Cette difficulté n'intervient pas avec la second disposition des électrodes.

En outre, l'oxygène apparaissant à l'électrode en oxyd 10 métallique peut, dans la première disposition des électrodes, se dégager dans de mauvaises conditions au cours de la charg , car les électrodes sont naturellement très proches l'une de l'autr . L'activité électrochimique des électrodes peut être notablement affectée par l'accumulation d'oxygène qui ne se dégage pas. Cett 15 difficulté n'apparaît pas non plus avec la seconde disposition des électrodes, car l'oxygène peut se dégager par les électrodes à air poreuses.

A cela s'ajoute un autre avantage. Dans la second disposition des électrodes, les électrodes à air sont entourées, 20 après la charge, d'oxygène à peu près pur. Cela conduit pour la décharge subséquente à la conséquence que la charge d'utilisation admissible de l'électrode à air est sensiblement plus élevée que lorsque cette électrode est seulement entourée d'air. Des mesures ont montré qu'une électrode à air entourée d'air offre un 25 potentiel de 0,85 V quand elle est soumise à une charge d'utilisation correspondant à une densité de courant de $0,037 \text{ A/cm}^2$, tandis que c'est pour une densité de courant de $0,42 \text{ A/cm}^2$ qu'on trouve le même potentiel de 0,85 V lorsque l'électrode à air est entouré d'oxygène pur.

30 Enfin, le point suivant doit encore être signalé : comme la capacité de l'électrode en métal est dans tous les as supérieure à la capacité de l'électrode en oxyde métallique, il apparaît en cours de charge de l'oxygène sous forme gazeuse aux électrodes en oxyde métallique, alors que la charge de l'électrode 35 en métal n'est pas encore achevée. Cet oxygène peut réagir en totalité ou en partie avec le métal finement divisé déjà présent sur l'électrode en métal, de sorte qu'il apparaît le mécanism de réaction connu dans l's accumulateurs cadmium/nickel étanches selon lequel par exempl la formation redoutée de dendrites est 40 empêchée totalement ou partiellement par l'utilisation d zinc

pour l'électrode en métal. Ce mécanisme de réaction ne peut naturellement pas apparaître quand, comme dans la première disposition des électrodes, l'électrode à air, qui ne peut travailler en tant qu'anode, donc à laquelle il n'apparaît pas d'oxygène, 5 est immédiatement voisine de l'électrode en métal.

Plus en détail, la conformation d'un élément galvanique secondaire selon l'invention offre plusieurs possibilités que l'on va décrire uniquement à titre d'exemples.

Tout d'abord, on peut utiliser dans un élément secondaire 10 selon l'invention nombre de types d'électrodes connus en soi. Ainsi, l'électrode à air peut être constituée par du polytétra-fluoréthylène (Téflon) et par un catalyseur ou par du charbon et par un catalyseur, tandis que l'électrode en oxyde métallique est constituée par une pièce en nickel fritté remplie d'hydroxyde de 15 nickel, ce remplissage étant par exemple exécuté électrochimiquement selon le procédé dit de Kandler. Comme métal de l'électrode constituant l'électrode négative commune de l'élément métal/air et de l'élément métal/oxyde métallique, on peut utiliser du fer, du cadmium ou du zinc.

20 Pour renforcer les avantages mentionnés ci-dessus qu'offre la disposition préférée des électrodes, il peut être avantageux de mettre l'élément galvanique en surpression, par exemple d'environ 0,1 à 0,5 atm. rel..

Selon une autre caractéristique de l'invention, à 25 l'électrode en métal commune sont associées plusieurs, de préférence deux, électrodes en oxyde métallique et/ou plusieurs, de préférence deux, électrodes à air de manière à donner une forme symétrique à un élément secondaire selon l'invention.

Enfin, une autre caractéristique de l'invention consiste 30 en ceci qu'à l'électrode, ou aux électrodes, à air est associé un interrupteur qui assure que la ou les électrodes à air ne peuvent travailler en tant qu'anodes. Cet interrupteur peut être une soupape à semi-conducteur qui permet que la ou les électrodes à air travaillent en tant que cathodes, mais non en tant qu'anodes.

35 La description qui va suivre, en regard des dessins annexés à titre d'exemples non limitatifs, permettra de bien comprendre comment la présente invention peut être mise en pratique.

Les figures 1 et 2 représentent schématiquement en coupe deux formes d'exécution d'un élément galvanique secondaire selon 40 l'invention.

Les éléments galvaniques secondaires que r présentent les figures sont destinés en particulier à la traction de véhicules et comprennent principalement un élément métal/air et un élément métal/oxyde métallique.

5 Comme le montrent les figures, l'élément métal/air et l'élément métal/oxyde métallique sont disposés dans un boîtier 1 commun contenant un électrolyte 2 commun et comportent une électrode en métal 3 commune en tant qu'électrode négative.

En d'autres termes, l'élément métal/air est constitué 10 par l'électrode en métal 3 (figure 1) ou par les électrodes en métal 3 (figure 2), par les électrodes à air 4 et par l'électrolyte 2, tandis que l'élément métal/oxyde métallique est constitué par l'électrode en métal 3 (figure 1) ou par les électrodes en métal 3 (figure 2), par les électrodes en oxyde métallique 5 et 15 par l'électrolyte 2.

En allant de l'extérieur vers l'intérieur, on rencontre d'abord les électrodes à air 4 constituant l'électrode positive de l'élément métal/air, puis les électrodes en oxyde métallique 5 constituant l'électrode positive de l'élément métal/oxyde métallique 20 que et enfin soit l'électrode en métal 3 constituant l'électrode négative commune de l'élément métal/air et de l'élément métal/oxyde métallique (figure 1), soit les électrodes en métal 3 constituant l'électrode négative commune de l'élément métal/air et de l'élément métal/oxyde métallique (figure 2).

25 D'autre part, aux électrodes à air 4 est associé un interrupteur 6 qui assure que les électrodes à air 4 ne peuvent travailler en tant qu'anodes. L'interrupteur 6 est une soupape à semi-conducteur.

REVENDICATIONS

- 1.- Elément galvanique secondaire, destiné en particulier à la traction de véhicules et comprenant un élément métal/air et un élément métal/oxyde métallique, caractérisé par le fait que 5 l'élément métal/air et l'élément métal/oxyde métallique sont disposés dans un boîtier (1) commun contenant un électrolyte (2) commun et comportent une électrode en métal (3) commune en tant qu'électrode négative.
- 10 2.- Elément galvanique selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte, en allant de l'extérieur vers l'intérieur, d'abord une électrode à air (4) constituant l'électrode positive de l'élément métal/air, puis une électrode en oxyde métallique (5) constituant l'électrode positive de l'élément métal/oxyde métallique et enfin une électrode en métal (3) 15 constituant l'électrode négative commune de l'élément métal/air et de l'élément métal/oxyde métallique.
- 3.- Elément galvanique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'électrode à air (4) est constituée par du polytétrafluoréthylène et par un catalyseur.
- 20 4.- Elément galvanique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'électrode à air (4) est constituée par du charbon et par un catalyseur.
- 25 5.- Elément galvanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'électrode en oxyde métallique (5) est constituée par une pièce en nickel fritté remplie d'hydroxyde de nickel.
- 6.- Elément galvanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'électrode en métal (3) est formée de fer, de cadmium ou de zinc.
- 30 7.- Elément galvanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il est mis en surpression, par exemple d'environ 0,1 à 0,5 atm. rel..
- 35 8.- Elément galvanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'à l'électrode en métal (3) commune sont associées plusieurs, de préférence deux, électrodes en oxyde métallique (5) et/ou plusieurs, de préférence deux, électrodes à air (4).
- 9.- Elément galvanique selon l'un quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'à l'électrode, ou aux 40 électrodes, à air (4) est associé un interrupteur (6) qui assure

que la ou les électrodes à air (4) ne peuvent travailler n tant qu'anodes.

10.- Elément galvanique selon la revendication 9,
caractérisé par le fait que l'interrupteur (6) est une soupape
5 à semi-conducteur.



